

УДК 621.74.001.73:669.131.622

Большаков Л.А.¹, Помазков М.В.²**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЧУГУНА
МАГНИЕМ ПОД СВЕРХАТМОСФЕРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ ВОЗДУХА**

Перепад температуры между жидким чугуном и расчетной температурой кипения магния является основной термодинамической характеристикой, определяющей степень усвоения магния чугуном. Абсолютное оптимальное внешнее давление составляет 0,346 МПа.

Большие затруднения, связанные с введением в чугун металлического магния (большой световой эффект, бурное реагирование его с чугуном), привели исследователей к идеи модифицирования под внешним давлением: воздуха, газа или насыщенных паров магния [1-10]. Это повышает температуру кипения магния, за счет чего обеспечивается регулируемый, менее интенсивный массоперенос его в объеме жидкого чугуна и повышается степень усвоения модификатора. К сожалению, кинетика и термодинамика рассматриваемого процесса изучены еще недостаточно. Данные Бауэра и Брюннера, Кубашевски и Эванса, Маринчека о температурной зависимости давления насыщенных паров магния имеют существенные расхождения [11-13]. Ряд уравнений для выражения зависимости упругости пара магния от температуры справедливы для низких температур [2], другие – получены экстраполированием [14]. Литературные данные о величине оптимального давления различаются. Так, по одним источникам [4], рекомендуется в начале процесса модифицирования создавать давление воздуха в пределах 0,30-0,34 МПа, а в конце – поддерживать в пределах 0,16-0,26 МПа. По другим данным [7], давление воздуха предлагается снижать от 0,38-0,42 МПа до 0,20-0,26 МПа в завершающей стадии модифицирования. Если давление превышает упругость паров магния, то он после расплавления всплывает жидкими струями, бесполезно сгорая, а если оно значительно ниже, то барботация чугуна паром магния происходит слишком интенсивно, что приводит к снижению его усвоения.

При замешивании жидкого магния в чугун мешалкой рекомендуется поддерживать давление воздуха в пределах 0,4-0,45 МПа [5] и даже больше, до 0,5 МПа [6, 8, 9]. До настоящего времени нет еще надежных способов управления процессом модифицирования. Давление воздуха в автоклавах регулируют либо по визуальной оценке вибрации штока механизма ввода магния или косвенным способом, с помощью вибродатчика [4], смонтированного на корпусе автоклава. В датчиках управления за процессом модифицирования пока еще не используются физические характеристики чугуна и магния, изменяющиеся с течением времени.

Целью работы является исследование термодинамики модифицирования чугуна магнием под сверхатмосферным давлением воздуха, определение оптимальных условий высокой степени его усвоения, выявление аналитических зависимостей для последующего их использования в датчиках управления за процессом обработки. Аналогов подобной работы с термодинамическими расчетами в литературе не имеется.

Термодинамика процесса модифицирования

Как известно [15], уравнение свободной энергии реакции, в которой участвует один из компонентов в газообразном состоянии, отличается от стандартного значения на величину

$RT \ln \frac{0,1}{p}$, где R – универсальная газовая постоянная; p – парциальное давление пара магния,

МПа. С серой магнием образует сульфид магния, при этом по данным Чипмана и Та-Ли [16], стандартное значение изменения энергии Гиббса

¹ ПГТУ, канд. техн. наук., доц.

² ПГТУ, аспирант

$$\Delta G_1^0 = -351,40 + 0,15 \cdot T. \quad (1)$$

Используя данные Чипмана и Та-Ли, относящиеся к стандартным условиям гетерогенной реакции десульфурации металла паром магния, пересчитали это уравнение применительно для парциального давления пара магния от 0,2 до 0,8 МПа. Если внешнее давление над погруженной в металл модифицирующей дозы магния будет больше упругости его насыщенных паров,

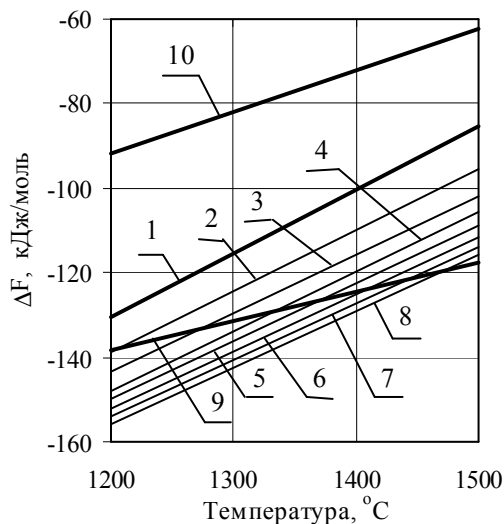


Рис. 1 — Зависимость ΔG реакций образования сульфидов магния от температуры, давления (0,1-0,8 МПа) и фазового состояния магния: 1-8 — пар, 9 — жидкий и 10 — растворенный в металле магний.

то магний будет находиться в жидком состоянии.

Температурную зависимость изменения энергии Гиббса для стандартных условий реакции десульфурации металла жидким магнием получили путем совместного решения трех известных уравнений [17]. В первом использованном уравнении жидкий магний окисляется кислородом, во втором вычитаемом уравнении окисляется кислородом сульфид магния, а в третьем — то же вычитаемом уравнении жидкое железо насыщается серой. Для реакции образования сульфида магния зависимость ΔG_2^0 от температуры приведена ниже

$$FeS_{\text{жид}(\%Fe)} + Mg_{\text{жид}} = MgS_{\text{тв}} + Fe_{\text{жид}} \\ \Delta G_2^0 = -237,098 + 0,068 \cdot T. \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакции десульфурации чугуна парообразным магнием при различных внешних давлениях (от 0,1 до 0,8 МПа) в определенных точках прямых (1-8) пересекаются с подобной температурной зависимостью, но отно-

сящейся к реакции десульфурации жидким магнием (прямая 9). Равенство величин ΔG указанных реакций соответствует температуре кипения магния. Из диаграммы также следует, что температура кипения магния повышается с увеличением давления в системе. При критическом давлении в системе, когда величина его выше упругости насыщенных паров магния, в объеме сплава протекает реакция между сульфидами железа и растворенным в металле магнием. Магний в чистом железе растворяется в небольших количествах. Однако, оценка термодинамической возможности хода такой реакции имеет смысл, так как в чугуне, благодаря высокому содержанию кремния и углерода, магний растворяется до одного процента и выше [18].

Учет явления растворения магния в металле, для стандартного состояния 1 %, дает $\Delta G^o = -0,031 \cdot T$, кДж/моль.

Тогда, с учетом изменения энергии Гиббса при переходе жидкого магния в раствор с железом, получим

$$FeS_{\text{жид}(\%Fe)} + Mg_{\text{жид}(\%Fe)} = MgS_{\text{тв}} + Fe_{\text{жид}} \\ \Delta G_3^0 = -237,098 + 0,099T, \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Результаты термодинамического анализа позволили выразить температуру кипения магния ($t_{\text{кип}}$) от давления следующим уравнением:

$$t_{\text{кип}} = \frac{13747,61}{9,97 + \ln \frac{0,1}{p_{Mg}}} - 273, \quad (4)$$

где p — абсолютное давление над навеской магния, МПа.

Степень усвоения магния

Интенсивность барботации чугуна паром магния при модифицировании зависит от давления в герметизированной системе, следовательно, и от разности температуры чугуна при его обработке и температуры кипения магния ($\Delta t = t_{\text{мод}} - t_{\text{кип}}$). Таким образом, степень усвоения маг-

ния чугуном должна изменяться с одинаковой закономерностью как от давления над погруженной в металл дозировкой магния, так и от температурных условий модифицирования. Модифицирование чугуна проводили в ковше-автоклаве емкостью 8 т. В опытах температура чугуна при модифицировании колебалась от 1280 до 1350 °С. Расход магния, при получении чугуномагниевого лигатуры с содержанием магния 0,15-0,32% для последующего разбавления ее и заливки литейных форм горячим чугуном, составлял 0,31-0,44% от массы жидкого металла в ковше. При заливке модифицированного чугуна сразу в литейную форму расход магния поддерживали в пределах 0,12-0,16%. Ферросилиций загружали в колокол вместе с магнием, расход его составлял 0,25-0,40 % от массы чугуна. Абсолютное давление над навеской магния в ковше изменяли от 0,13 до 0,44 МПа. Содержание серы в чугуне до модифицирования находилось в пределах 0,062-0,113 %.

Степень усвоения магния (A , %) определяли с учетом расхода его на удаление серы по формуле:

$$A = \frac{[Mg]_{\text{ост}} + 0,76([S_1] - [S_2])}{[Mg]_{\text{введ}}} 100, \quad (5)$$

где $[Mg]_{\text{ост}}$ – содержание магния в чугуне, %; $[S_1] - [S_2]$ – содержание серы в чугуне до и после его модифицирования, %; $[Mg]_{\text{введ}}$ – количество магния, введенное в чугун, в процентах от массы чугуна.

Зависимости степени усвоения магния чугуном от разности: температура чугуна при модифицировании минус расчетная температура кипения магния и от давления над модифицирующей присадкой, описываются следующими уравнениями полином (рис. 2):

$$A_1 = -0,0074(\Delta t)^2 - 0,0402(\Delta t) + 83,352; \quad (6)$$

$$A_2 = -2838,6p^2 + 1962,8p - 255,32. \quad (7)$$

Величина достоверности аппроксимации функций составляет $R_1^2 = 0,5287$ и $R_2^2 = 0,5175$. Обе функции имеют экстремумы. Первые производные вышеуказанных уравнений обращаются в нуль при $\Delta t = -2,7162$ °С и $p = 0,3457$ МПа. Этим значениям соответствует максимальное усвоение чугуном магния, которое в среднем составляет 83 %.

Как видно из рис. 2, опытные точки для обеих функциональных зависимостей хорошо согласуются друг с другом и расположены вокруг кривых примерно на одинаковом расстоянии. Таким образом, оптимальный режим модифицирования чугуна магнием под сверхатмосферным давлением воздуха соответствует температурным условиям и давлению, когда температура кипения магния становится близкой к температуре чугуна при модифицировании. Из погруженного в жидкий чугун колокола магний после расплавления вытекает в жидком состоянии и при подъеме вверх превращается в пар. Абсолютное давление при выходе магния на поверхность металла снижается на 0,05-0,06 МПа. Продолжительность модифицирования чугуна магнием под сверхатмосферным давлением воздуха возрастает и достигает 13 мин, так как скорость подъема пара магния снижается в несколько раз.

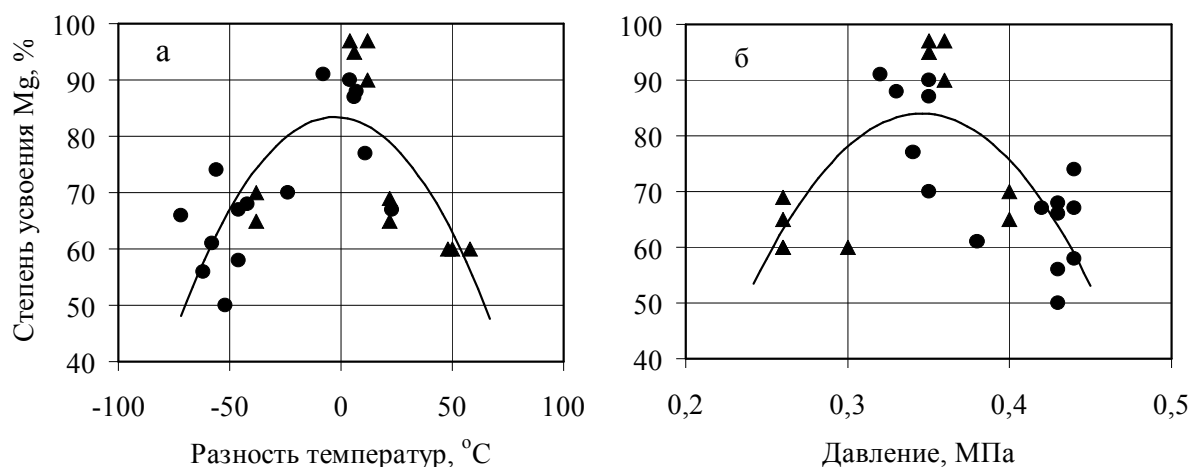


Рис. 2 — Степень усвоения магния в зависимости от перепада температуры между жидким чугуном и расчетной температурой кипения магния (а) и от абсолютного давления (б). Дозировка магния, %: ● — (0,12-0,16); # — (0,31-0,44).

Для сопоставления полученных закономерностей те же экспериментальные данные по степени усвоения магния (А) представили в виде зависимостей от перепада температур $\Delta t = t_{\text{мод}} - t_{\text{у.п.кип}}$. Температуру упругости пара магния ($t_{\text{у.п.кип}}$) подсчитали по широко известным формулам [11-13]. Давление насыщенного пара равно давлению пара, который при определенной температуре находится в равновесии с жидким магнием. Если выразить давление пара в паскалях, то формулы будут иметь следующий вид:

по данным Бауэра и Брюннера

$$\lg P_{Mg} = -\frac{7115}{T} + 10,162; \quad (8)$$

по данным Кубашевски и Эванса

$$\lg P_{Mg} = -\frac{7500}{T} - 1,41 \lg T + 14,915; \quad (9)$$

по данным Маринчека

$$\lg P_{Mg} = -\frac{(7100 \pm 109)}{T} + 10,1517. \quad (10)$$

Зависимости степени усвоения магния от расчетных значений Δt , вычисленных с помощью формул (8) и (9), характеризуются уравнениями полином с максимумами при значениях $\Delta t = 35,4^\circ\text{C}$ и $\Delta t = 23,0^\circ\text{C}$, а именно:

$$A_3 = -0,0092(\Delta t)^2 + 0,6522(\Delta t) + 67,819; \quad (11)$$

$$A_4 = -0,0081(\Delta t)^2 + 0,3723(\Delta t) + 77,986. \quad (12)$$

Величина достоверности аппроксимации формул соответственно равна $R_3^2 = 0,323$ и $R_4^2 = 0,4717$. Максимальная степень усвоения магния составляет 79,38 и 81,71 %.

Подобные зависимости степени усвоения магния (А) от расчетных значений Δt , вычисленных с использованием формулы (10), ниже представлены в аналитической форме выражениями:

$$A_5 = -0,0086(\Delta t)^2 + 0,1676(\Delta t) + 81,231; \quad (13)$$

$$A_6 = -0,0087(\Delta t)^2 + 0,5877(\Delta t) + 72,014; \quad (14)$$

$$A_7 = -0,0088(\Delta t)^2 + 1,0144(\Delta t) + 52,801. \quad (15)$$

Величина достоверности аппроксимации полиномиальных формул соответственно $R_5^2 = 0,4568$, $R_6^2 = 0,448$ и $R_7^2 = 0,4452$. Максимальная степень усвоения магния чугуном, 82 %, достигается при величине Δt равной 10, 23 и 58°C .

Выводы

1. Перепад температуры между жидким чугуном и температурой кипящего или перегретого жидкого магния является основной характеристикой, определяющей кинетику процесса модифицирования, интенсивность барботации чугуна паром магния или скорость взаимодействия его с высоко перегретым жидким магнием, а также степень усвоения.

2. На основе предложенной термодинамической модели выполнен количественный расчет влияния давления и температуры жидкого металла на температуру кипения погруженного в него магния. Из условия равновесия между жидким и кипящим магнием вычислено уравнение для определения температуры изменения его агрегатного состояния.

3. Степень усвоения магния чугуном в одинаковой степени зависит как от давления, так и от перепада температуры между обрабатываемым металлом и расчетной температуры кипения магния.

4. Оптимальное суммарное давление воздуха и столба жидкого металла над погруженной в него дозировкой магния составляет 0,346 МПа, при котором достигается максимальная степень усвоения магния равная 83 %. При таком давлении перепад температуры между температурой чугуна и расчетной температурой кипения магния минимальный, причем отрицательный,

и составляет всего около 3 °С.

5. Полученные зависимости могут быть использованы при управлении процессом модифицирования чугуна под сверхатмосферным давлением воздуха.

6. Предметом дальнейших исследований в данном направлении может быть:

- определение скоростей всплывания пузырей пара и струй жидкого магния;
- установление закономерностей изменения содержания газов в металле;
- выявление распределения магния, серы, углерода и кремния в объеме ковша;
- испытание датчиков управления за процессом модифицирования.

Перечень ссылок

1. Опыт модифицирования чугуна магнием / Л.А.Большаков, В.З.Гавриков, Е.К.Турченкова, Р.М.Егнус // Изв.вузов. Чер.металлургия. – 1959. – № 11. – С. 105-112.
2. Ващенко К.И. Магниевый чугун / К.И.Ващенко, Л.Софрони. – К.; М.: Машгиз, 1957. – 424 с.
3. Otáhal V. Provozní výrobní tvárné litiny pod tlakem / V.Otáhal // Slévárenství. – 1955. – № 1. – С.2-6.
4. Дистанционное управление процесса модифицирования чугуна магнием в автоклаве / А.А.Самарин, Е.А.Гетьман, Н.Д.Клименьев, Н.Н.Тесли // Литейное пр-во. – 1967. – № 4. – С. 40-41.
5. Обработка чугуна магнием в автоклавах / Е.Г.Николаенко, Е.Б.Шицман, А.А.Самарин, Ю.И.Сенкевич и др. // Литейное пр-во. – 1968. – № 4. – С.20-21.
6. Ващенко К.И. Изменение содержания газов при обработке чугуна магнием в автоклавах / К.И.Ващенко, Д.Ф.Чернега, В.К.Ярмоленко // Литейное пр-во. – 1969. – № 7. – С. 29-31.
7. Кузнецов В.Н. Оптимальный режим давления в автоклаве при обработке чугуна магнием / В.Н.Кузнецов, Н.Ф.Скоробогатова // Литейное пр-во. – 1970. – № 10. – С. 42-43.
8. Мариковский И.П. Модифицирование чугуна галоидами магния в герметизированной камере / И.П.Мариковский, И.Ф.Воеводова // Литейное пр-во. – 1970. – № 12. – С. 31.
9. Модифицирование чугуна магнием в автоклаве с последующим разбавлением / Г.Б.Стукман, Г.Г.Михайлова, В.А.Вальтер, А.Д.Задорожний и др. // Литейное пр-во. – 1977. – № 2. – С. 39.
10. Бедарев В.И. Оценка совместного влияния температурных факторов на усвоение магния чугуном / В.И.Бедарев // Изв.вузов.Чер.металлургия. – 1972. – № 6. – С. 152-154.
11. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием / Н.А.Воронова. – М.: Metallurgia, 1980. – 240 с.
12. Доменный чугун с шаровидным графитом для крупных отливок / А.М.Зборицк, В.А.Курганов, Ю.Б.Бычков и др. – М.: Машиностроение, 1995. – 128 с.
13. Зборицк А.М. Физико-химические процессы внедоменного рафинирования металла / А.М.Зборицк. – Донецк: ДонПТУ, 2001. – 154 с.
14. Бедарев В.И. Влияние температуры и давления на усвоение магния чугуном / В.И.Бедарев // Литейное пр-во. – 1965. – С.9-11.
15. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А.Казачков. – М.: Metallurgia, 1988. – 287 с.
16. Лакомский В.И. Исследование реакции десульфурации чугуна магнием / В.И.Лакомский // Литейное пр-во. – 1957. – № 1. – С. 9-11.
17. Филиппов С.И. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов / С.И.Филиппов, А.П.Арсеньев. – М.: Metallurgizdat, 1955. – 120 с.
18. Зборицк А.М. Сравнение эффективности десульфурации магнием природно-легированного и пердеельного чугуна / А.М. Зборицк, Н.Т. Лифенко // Сталь. – 1998. – №2. – С. 10-12.

Статья поступила 17.03.2004